Oxy-benzalchromanone.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Vorgelegt von

Erwin Breith

aus Pirmasens.

BONN 1929

Verein Studentenwohl e. V., Bonn.

Berichterstatter:

Professor Dr. Dr.-Ing. E. h. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
und meiner lieben Braut!

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Bonn auf Anregung von Herrn

Professor Dr., Dr.-Ing. E. h. P. Pfeiffer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für das der Arbeit stets entgegengebrachte rege Interesse und die wertvolle Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

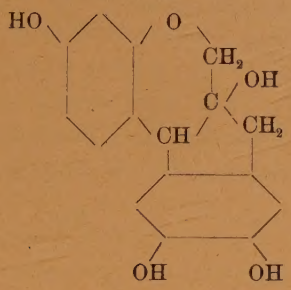
INHALTSVERZEICHNIS.

I. Theoretischer Teil 7
II. Experimenteller Teil 20
A. Kondensationsprodukte des Chromanons . . . 20
1. Chromanon 20
2. Benzalchromanon 21
3. 4' Methoxy-benzalchromanon 26
4. 3'-4'-Dimethoxy-benzalchromanon . . . 27
5. 3'-4'- Methylendioxy-benzalchromanon . . 28
6. 3'-Methoxy-4'-oxy-benzalchromanon . . . 29
7. 3'-Methoxy-4'-acetoxy-benzalchromanon . . 30
8. 3'-4'-Dioxy-benzalchromanon 31
9. 3'-4'-Diacetoxy-benzalchromanon 31
10. Lösungsfarben 32

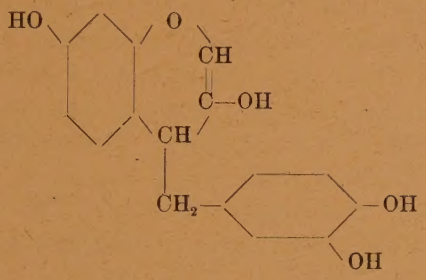
B. Kondensationsprodukte des 7-Oxychromanons . . 33
1. 7-Oxychromanon 33
2. 7-Oxy-benzalchromanon 36
3. 7-Oxy-4'-methoxy-benzalchromanon . . . 36
4. 7-Oxy-3'-4'-dimethoxy-benzalchromanon . . 37
5. 7-Acetoxy-3'-4'-dimethoxy-benzalchromanon . 38
6. 7-Oxy-3'-4'-methylendioxy-benzalchromanon . 38
7. 7-Acetoxy-3'-4'-methylendioxy-benzalchromanon . 39
8. 7-4'-Dioxy-3'-methoxy-benzalchromanon . . 40
9. 7-4'-Diacetoxy-3'-methoxy-benzalchromanon . 41
10. 7-3'-4'-Trioxy-benzalchromanon 43
11. 7-3'-4'-Triacetoxy-benzalchromanon . . . 43
12. 7-3'-4'-Triacetoxy-benzylchromanon . . . 45
13. 7-3'-4'-Trioxy-benzylchromanon 47
14. Lösungsfarben 48

THEORETISCHER TEIL.

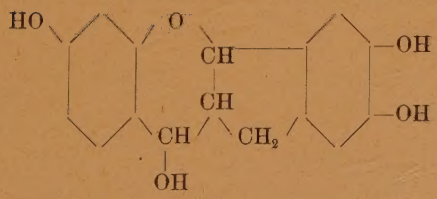
Für das Brasilin, das färbende Prinzip des Rot- oder Brasilholzes, hat P. Pfeiffer[1]) seiner Zeit folgende Formel aufgestellt:



Er verdrängte damit die älteren Brasilinformeln von Feuerstein und von Kostanecki[2]) (I) und von W. H. Perkin jun.[3]) (II).



I.



II.

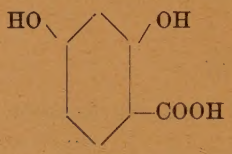
[1]) Chem. Zeitschr. 3, 420 (1904).

[2]) B. **32,** 1024 (1899).

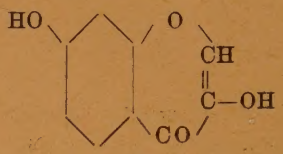
[3]) Giboldy und Perkin, Soc. **79,** 1401 (1902); W. H Perkin un., P. Ch. S. **17,** 257.

Die Formel von P. Pfeiffer besitzt einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, denn sie steht in bester Uebereinstimmung mit den Eigenschaften des Brasilins und der Konstitution seiner Abbauprodukte.

Schall und Dralle[1]) haben bereits im Jahre 1888 ein wichtiges, nach ihnen benanntes Abbauprodukt $C_9H_6O_4$ erhalten, als sie durch eine alkalische Lösung von Brasilin einen mäßigen Luftstrom leiteten. Als weitere Verbindung isolierten sie dabei die β-Resorcylsäure (III). Feuerstein und von Kostanecki[2]) konnten 1899 auf Grund von Abbauversuchen zeigen, daß dem Schall-Dralleschen Produkt $C_9H_6O_4$ die Konstitution eines Dioxychromons (IV) zukommt.

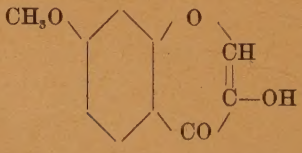


III.

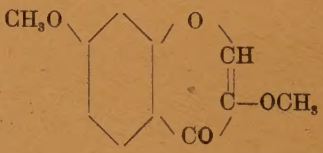


IV.

P. Pfeiffer und H. Oberlin[3]) gelang es im Jahre 1924 den Dimethyläther des Schall-Dralleschen Abbauproduktes zu synthetisieren. Durch Kondensation des Resorcinmonomethyläthers mit β-Chlorpropionsäure stellten sie die β-(m-Methoxyphenoxy)-propionsäure dar, die durch Ringschluß mit Phosphorpentoxyd in das 7-Methoxychromanon überging. Die Isonitrosoverbindung dieses Chromanons lieferte beim Verseifen das Methoxychromonol (V). Sein Methylierungsprodukt (VI) erwies sich als identisch mit dem durch Methylieren des Schall-Dralleschen Abbauproduktes erhaltenen Stoffe gleicher Zusammensetzung.



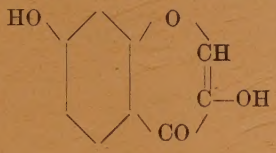
V.



VI.

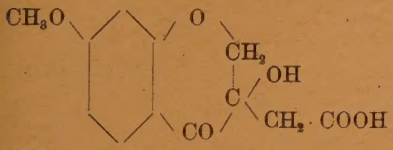
[1]) B. **21,** 3017 (1888).
[2]) B. **32,** 1024 (1899).
[3]) B. **57,** 208 (1924).

Später konnten dann P. Pfeiffer und H. Oberlin[1]) das Methoxychromonol durch Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entmethylieren. Es enstand so das 7-Oxychromonol (VII), identisch mit dem Schall-Dralleschen Abbauprodukt. Damit war seine Synthese verwirktlicht.

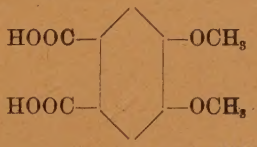


VII.

Einen für die Konstitution des Brasilins wichtigen Abbau haben im Jahre 1908 Perkin und Robinson[2]) durchgeführt. Durch Oxydation des Trimethylbrasilins mit Kaliumpermanganat erhielten sie unter anderem die Brasilinsäure (VIII) und die Hemipinsäure (IX).

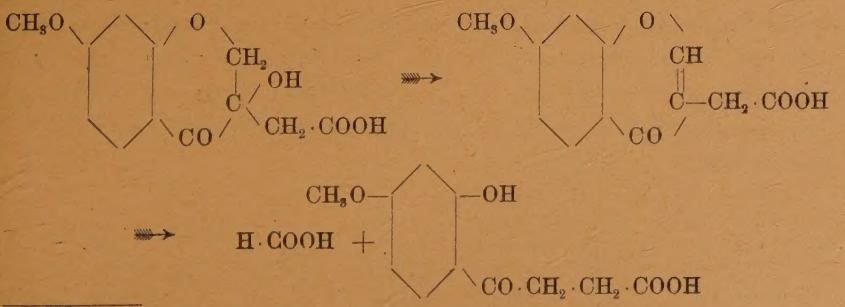


VIII.



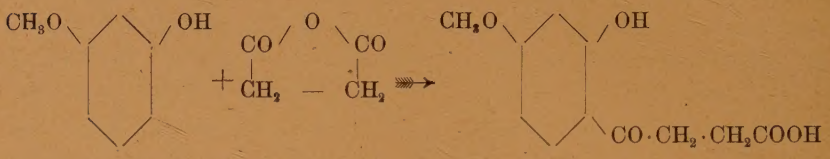
IX

Die Konstitution der Brasilinsäure wurde von den beiden Autoren durch ihre Ueberführung in Anhydrobrasilinsäure mittels konzensrierter Schwefelsäure bewiesen, eine Verbindung, die durch ihren alkalischen Abbau in Ameisensäure und 2-Oxy-4-Methoxy-benzoylpropionsäure konstitutionell sichergestellt werden konnte:

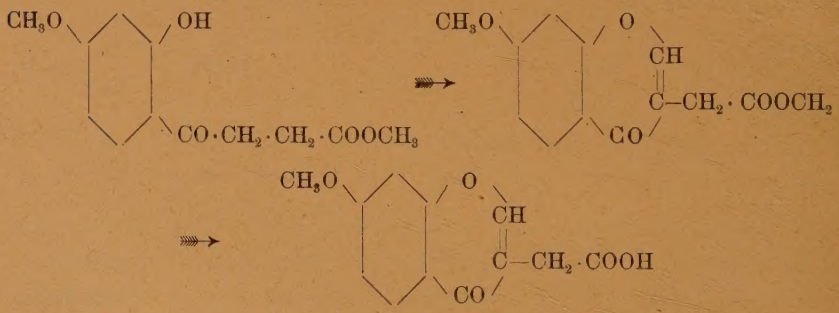


[1]) B. **58,** 1947 (1925).
[2]) Soc. **93,** 489 (1908).

Den endgültigen Beweis für die Konstitution der Anhydrobrasilinsäure ergab die Synthese. Perkin und Robinson[1]) stellten zunächst aus Resorcinmonomethyläther und Bernsteinsäureanhydrid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid die 2-Oxy-4-methoxy-benzoylpropionsäure dar:



Dann lösten sie den Methylester dieser Säure in Aethylformiat und behandelten die Lösung mit fein verteiltem Natrium. Es entstand so der Methylester der Anhydrobrasilinsäure und daraus durch Verseifen die freie Säure:

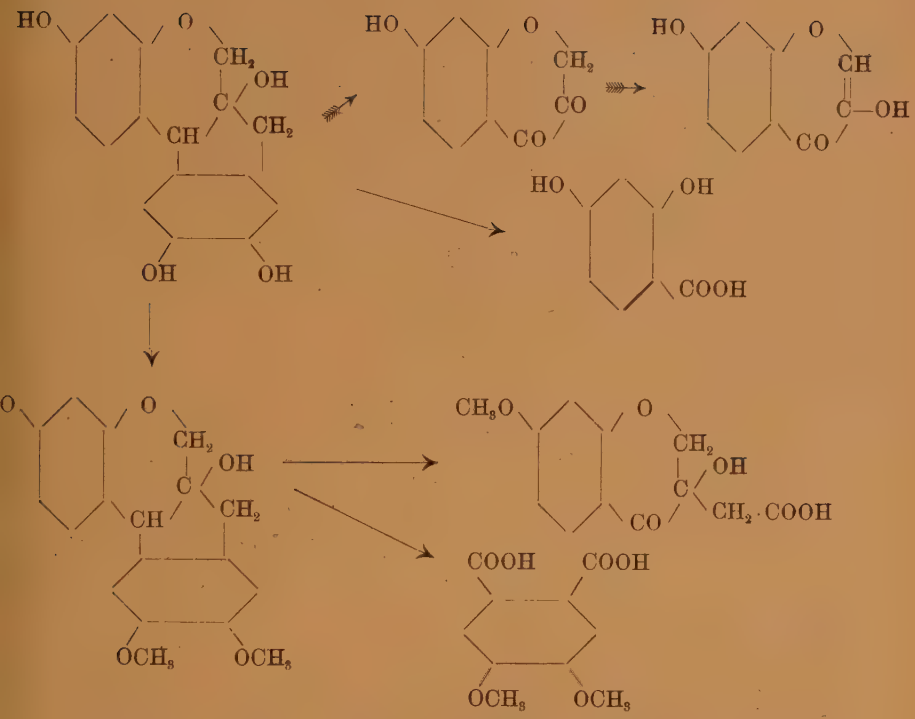


identisch mit der Abbausäure.

Durch die hier angeführten Synthesen von P. Pfeiffer und H. Oberlin einerseits und Perkin und Robinson andererseits sind wichtige Abbauprodukte des Brasilins konstitutionell einwandfrei aufgeklärt. Ihr Zusammenhang mit dem Brasilin beweist, daß die von P. Pfeiffer aufgestellte Formel die Konstitution des Brasilins mit großer Wahrscheinlichkeit wiedergibt:

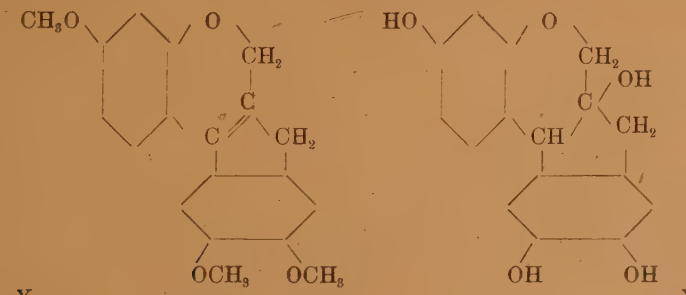
---

[1]) l. c.



In letzter Zeit wurden mit Erfolg Versuche angestellt, das Brasilin selbst bezw. ihm nahe verwandte Stoffe zu synthetisieren.

P. Pfeiffer und H. Oberlin[1]) konnten das Trimethylanhydrobrasilin (X) aufbauen, eine Verbindung, die dem Brasilin (XI) des Rotholzes schon recht nahe steht:

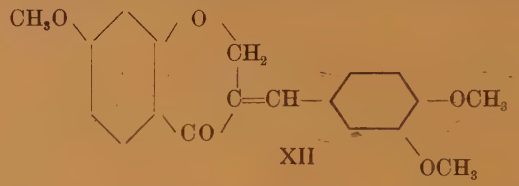


X XI

[1]) B. **60,** 2142 (1927); (siehe auch W. H. Perkin jun., J. N. Ray u. R. Robinson: Journ. Chem. Soc. London 1927, 2094; C 1928, **I,** 74).

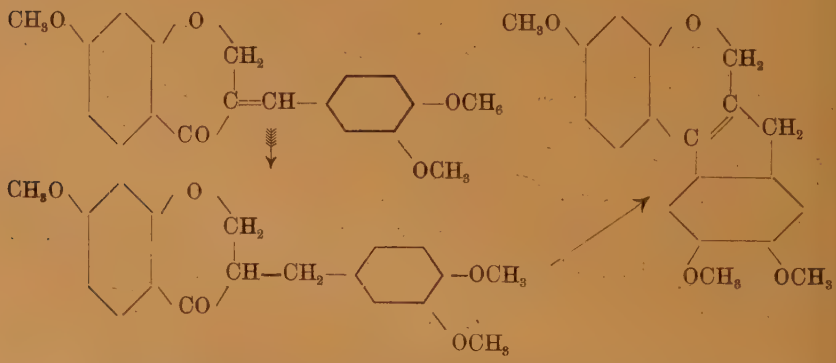
Dieses synthetische Produkt ist identisch mit dem vor längerer Zeit von Giboldy und Perkin[1]) durch Oxydation und nachfolgende Reduktion aus dem Trimethylbrasilin erhaltenen Trimethyl-desoxybrasilon $C_{19}H_{18}O_4$, dessen Konstitution nunmehr feststeht.

Als Ausgangsmaterial für diese Synthese diente 3'-4'-Dimethoxybenzal-7-methoxychromanon (XII), das Kondensationsprodukt von Vanillinmethyläther und 7-Methoxychromanon:



XII

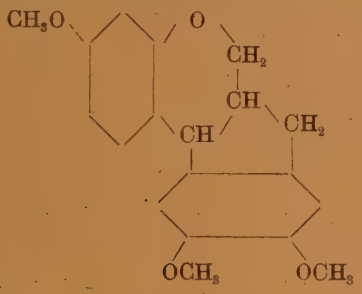
Dieses Produkt führten die Autoren durch katalytische Reduktion in das 3'-4'-7-Trimethoxy-benzylchromanon über, aus dem sie durch Ringschluß das Trimethylanhydrobrasilin erhielten:



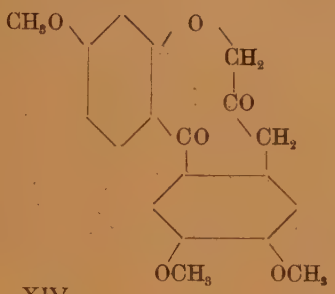
In Fortsetzung dieser Synthese haben P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack und J. Willems[2]) das Trimethylanhydrobrasilin in Gegenwart von Platin reduziert. Unter Aufhebung der Aethylenlücke bildet sich das Trimethyl-desoxybrasilin (XIII). Durch Oxydation mit Chromsäure erhielten sie aus dieser gesättigten Verbindung das Keton (XIV), das iden-

[1]) Journ. Chem. Soc. London **81,** 1040 (1902).
[2]) B) **61,** 1, 839 (1928).

tisch mit dem Oxydationsprodukt des Trimethylbrasilins, dem Trimethylbrasilon ist:



XIII



XIV

Damit ist auch dieses wichtige Umwandlungsprodukt des Brasilins synthetisch zugänglich.

Es mußte nun weiterhin von Interesse sein, solche dem Brasilin nahestehende Verbindungen zu synthetisieren, welche statt der Methoxyle freie Hydroxylgruppen enthalten. Um dieses Ziel zu erreichen, war es zunächst notwendig, hydroxylierte Benzalchromanone darzustellen. Mit diesen Verbindungen befaßt sich vorliegende Arbeit.

Sie zerfällt in zwei Abschnitte: im ersten werden die Kondensationsprodukte des Chromanons mit verschiedenen aromatischen Aldehyden besprochen, im zweiten die entsprechenden Verbindungen des 7-Oxychromanons.

Kondensationsprodukte des Chomanons.

Zunächst wurde nach einer Vorschrift von Arndt und Källner[1]) durch saure Kondensation molarer Mengen von Benzaldehyd und Chromanon (erhalten aus Phenol und β-Chlorpropionsäure über die Phenoxypropionsäure) das Benzalchromanon hergestellt. Seine Eigenschaften entsprachen ganz den Angaben der beiden Autoren.

Wir versuchten nun, das Benzalchromanon mit fein verteiltem Platin in Eisessiglösung zu reduzieren, aber vergeblich.

---

[1]) B. **57**, 204 (1924).

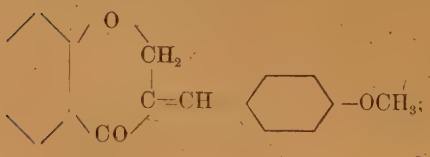
Entweder gewannen wir unverändertes Benzalchromanon zurück oder aber wir erhielten ein gelbes, viskoses Oel, welches nach den Analysenresultaten als ein Gemisch weitgehend hydrierter Verbindungen anzusprechen war.

Es wurde dann versucht, Chromanon in alkalischer Lösung mit Anisaldehyd zu kondensieren; der Erfolg war negativ. Dagegen ließen sich die beiden Komponenten in alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff glatt zu dem gesuchten Anisalchromanon vereinigen. Die Verbindung ist gut kristallisiert und schmilzt bei 133—134° C.

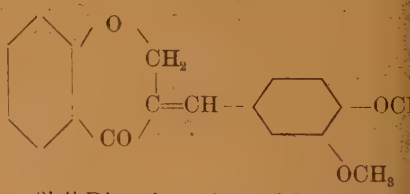
Bei der Darstellung des 3'-4'-Dimethoxy-benzalchromanons (aus Chromanon und Vanillinmethyläther) machte ebenfalls die alkalische Kondensation Schwierigkeiten. Auch hier führte erst die Anwendung von Chlorwasserstoff zum Ziele. Die Verbindung bildet schwach gelbstichige Blättchen vom Schmelzpunkt 116—117° C.

Die Methode der sauren Kondensation gestattete auch Chromanon mit Piperonal, Vanillin und Protokatechualdehyd zu vereinigen. Ich erhielt gut kristallisierte Produkte, die mit Schwefelsäure charakteristische rote Farbenreaktionen gaben.

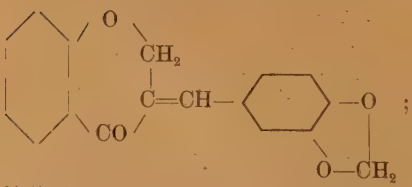
Zur besseren Uebersicht seien im folgenden die Formeln der neuen Verbindungen unter Angabe der Schmelzpunkte zusammengestellt:



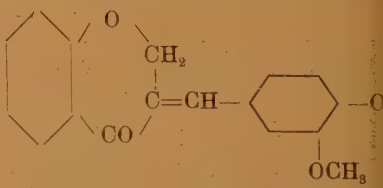
4'-Methoxy-benzalchromanon
133°—134° C.



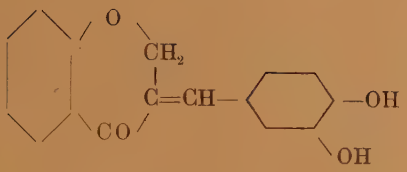
3'-4'-Dimethoxy-benzalchromanon
116°—117° C.



3'-4'-Methylendioxybenzalchromanon
137°—138° C.

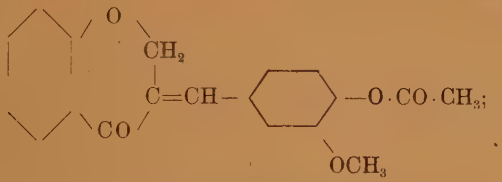


3'-Methoxy-4'-oxybenzalchromanon
126°—129° C.

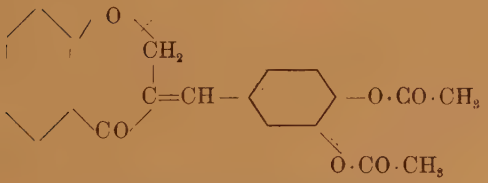


3'-4'-Dioxy-benzalchromanon
224°—225° C.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat konnten die beiden zuletzt aufgeführten Verbindungen in ihre Acetylderivate übergeführt werden, die sich sehr gut zur näheren Charakterisierung der Oxykörper eignen:



3'-Methoxy-4'-Acetoxybenzalchromanon
159°—160° C.



3'-4'-Diacetoxybenzalchromanon
164.5°—166° C.

Kondensationsprodukte des 7-Oxychromanons.

Um den zweiten Teil der vorliegenden Arbeit durchführen zu können, war es zunächst erforderlich, das 7-Methoxy-chromanon darzustellen. Ich erhielt diese Verbindung durch Kochen einer benzolischen Lösung von β-(m-Methoxyphenoxy-)propionsäure mit Phosphorpentoxyd [1]). Die β-(m-

[1]) Tschitschibabin und Nikitin: J. Ruß. Phys. Chem. Soc. **43,** 1185 (1911); C. 1912, **I,** 1022. W. H. Perkin jun., J. N. Ray und R. Robinson: Journ. Chem. Soc. London 1926, 941—953. P. Pfeiffer und H. Oberlin, B. **57,** 208 (1924).

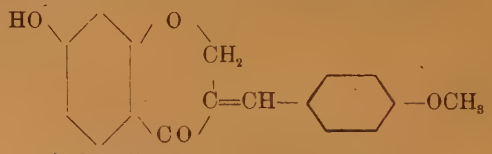
Methoxy-phenoxy)-propionsäure ihrerseits wurde aus Resorcin-monomethyläther und β--Chlorpropionsäure gewonnen[1]).

Die Entmethylierung des 7-Methoxy-chromanons gelang recht glatt nach einem von P. Pfeiffer und E. Haack[2]) angegebenen Verfahren: Erhitzen der Substanz in benzolischer Lösung mit Aluminiumbromid. Das so gewonnene 7-Oxy-chromanon erwies sich als identisch mit einem von P. Pfeiffer und H. Oberlin[3]) auf anderem Wege erhaltenen Produkt gleicher Zusammensetzung.

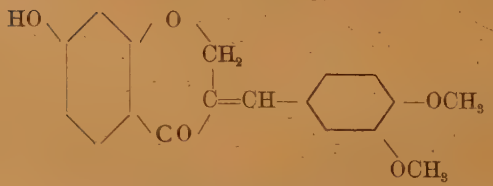
Das 7-Oxy-chromanon ließ sich mit den verschiedensten aromatischen Aldehyden kondensieren; nur mit Benzaldehyd hatte ich keinen Erfolg.

Als Kondensationsmittel eignet sich am besten Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung. Anisaldehyd, Piperonal, Vanillin und Protokatechualdehyd gaben mit Oxy-chromanon so in guter Ausbeute die entsprechenden Benzal-chromanone. Die Kondensation von Oxy-chromanon mit Vanillinmethyläther wurde mit Erfolg in alkalischer Lösung durchgeführt.

Im folgenden sind die einzelnen Benzalchromanone unter Beifügung der Schmelzpunkte zusammengestellt:



7-Oxy-4'methoxy-benzalchromanon
215°—216° C.

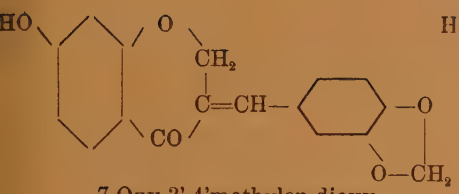


7-Oxy-3'-4'dimethoxy-benzalchromanon
245°—249° C

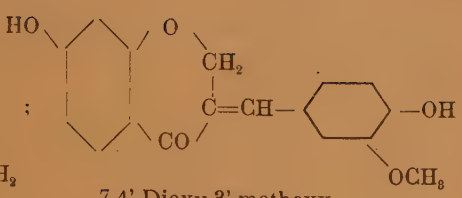
[1]) W. H. Perkin jun., J. N Rây und R. Robinson: Journ. Chem. Soc. London 1926, 941 -953. P. Pfeiffer und H. Oberlin, B. **57**, 208 (1924).

[2]) A. **460**, 156 (1927).

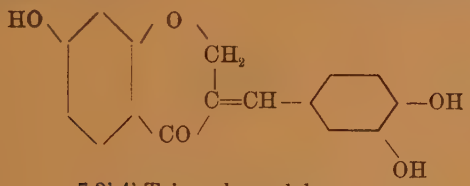
[3]) B. **58**, 1947 (1925).



7-Oxy-3'-4'methylen-dioxy-benzalchromanon
234°—236°.



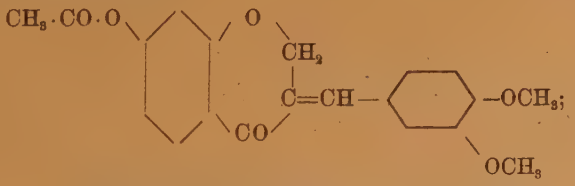
7-4'-Dioxy-3'-methoxy-benzalchromanon
230°—231,5° C.



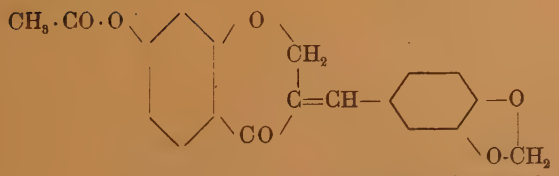
7-3'-4'-Trioxy-benzalchromanon
250°—253° C.

Bekannt war bisher nur das 7-Oxy-4'-methoxy-benzalchromanon; unser Produkt erwies sich als identisch mit der von P. Pfeiffer und H. Oberlin[1]) auf alkalischem Wege dargestellten Verbindung gleicher Konstitution.

Zur näheren Charakterisierung wurden dann die neuen Benzalchromanone durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat in ihre Acetylderivate überführt. Sie sind sämtlich gut kristallisiert und besitzen gut definierte Schmelzpunkte.

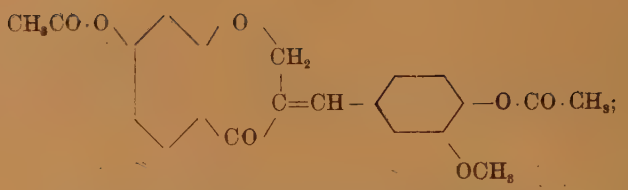


7-Acetoxy-3'-4'-dimethoxy-benzalchromanon:
151°—152° C.

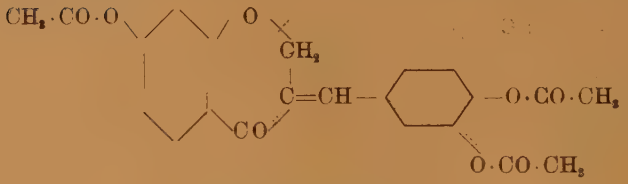


7-Acetoxy-3'-4'-methylendioxy-benzalchromanon
132,5° - 134° C.

[1]) B. **58**, 1947 (1925).

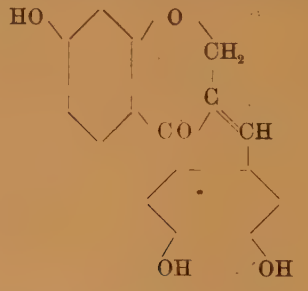


7-4'-Diacetoxy-3'-methoxy-benzalchromanon
151° - 152,5° C.

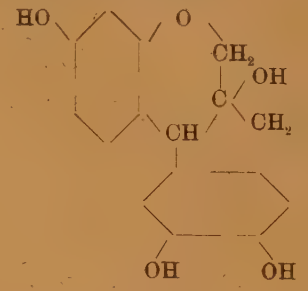


7-3'-4'-Triacetoxy-benzalchromanon
132° — 134° C.

Von den neu dargestellten Oxy-benzalchromanonen ist für eine zukünftige Brasilinsynthese die wichtigste Verbindung das 7-3'-4'-Trioxy-benzalchromanon. Man erkennt das sofort an der folgenden Gegenüberstellung beider Verbindungen:



Trioxy-benzalchromanon



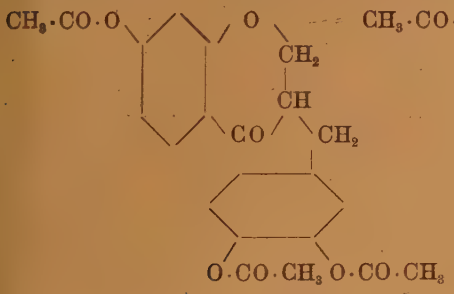
Brasilin

Will man nun von ihm aus weiter synthetisch zum Brasilin vordringen, so muß es zunächst zum Dihydroprodukt reduziert werden, was am besten in Form seines Triacetyl-derivates geschieht. — Diese Reduktion gelang nach den schlimmen Erfahrungen beim Benzalchromanon unerwartet leicht. Die Wasserstoffaufnahme des Triacetoxy-benzalchromanons (bei Gegenwart von fein verteiltem Platin) machte halt, als stark zwei Atome Wasserstoff addiert waren.

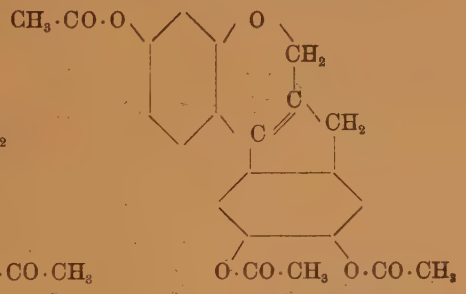
Das 7-3'-4'-Triacetoxy-benzylchromanon, das wir erhielten, kristallisiert in farblosen Nädelchen vom Smp. 116°—117° C,

die mit konzentrierter Schwefelsäure nur eine weingelbe Lösung geben, während sich das Ausgangsmaterial in diesem Reagenz tiefrot löst. — Durch Verseifen mit wäßrigem Ammoniak ließ sich das Hydroprodukt in den freien Oxykörper überführen, der in glänzenden, gelben Blättchen vom Smp. 201°—202° C kristallisiert. Er zeigt ebenso wie sein Acetylderivat mit konzentrierter Schwefelsäure hell weingelbe Halochromie und löst sich spielend mit orangegelber Farbe in verdünnten Alkalien und wässerigem Ammoniak; die Farbe der alkalischen Lösungen dunkelt allmählich nach und wird schließlich olivgrün.

Der nächste synthetische Schritt muß nun darin bestehen, das acetylierte Hydroprodukt (XV) mit Wasser abspaltenden Mitteln in die zyklische Verbindung (XVI) überzuführen.



XV

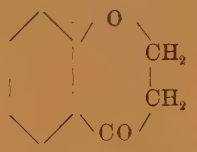


XVI

II. EXPERIMENTELLER TEIL

A. Kondensationsprodukte des Chromanons.

1. Chromanon.



Das Chromanon wurde nach Krollpfeiffer und Schultze[1]) durch Kochen einer benzolischen Lösung von β-Phenoxypropionsäure mit Phosphorpentoxyd dargestellt.

a) Darstellung der β-Phenoxypropionsäure.

Die β-Phenoxypropionsäure wird nach Arndt u. Källner[2]) erhalten:

Man trägt in eine heiße Lösung von 210 g Kalilauge in wenig Wasser 350 g Phenol ein, gibt abwechselnd in kleinen Portionen eine heiße Lösung von 200 g β-Chlorpropionsäure in 50 ccm Wasser und eine Lösung von 100 g Kalilauge in wenig Wasser hinzu und läßt 5 Minuten kochen. Dann säuert man das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Salzsäure an und nimmt mit Aether auf. Durch mehrmaliges Ausschütteln der aetherischen Lösung mit 2 n-Sodalösung entzieht man ihr die β-Phenoxypropionsäure, während unverbrauchtes Phenol im Aether zurückbleibt. Aus den vereinigten Sodaauszügen fällt mit Salzsäure ein weißer kristallinischer Niederschlag von β-Phenoxypropionsäure aus, der für die Weiterverarbeitung genügend rein ist. Aus Ligroin umkristallisiert, bildet die Säure farblose Blättchen von Smp. 97°–98° C. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt annähernd 82 g, d. s. 29 % der Theorie, berechnet auf β-Chlorpropionsäure. — Die von Arndt und Källner angegebene Ausbeute von 36 % Rohprodukt konnte auch bei verschiedenen Wiederholungen des Versuches nicht erreicht werden.

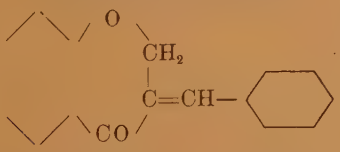
[2]) B. **57**, 207 (1924).
[1]) B. **57**, 204 (1924).

b) Ringschluß zu Chromanon.

Durch eine kleine Aenderung der von Krollpfeiffer und Schultze angegebenen Aufarbeitung des Kondensationsproduktes konnte die Ausbeute an Chromanon etwas verbessert werden.

Man löst 55 g β-Phenoxypropionsäure in etwa 250 ccm wasserfreiem Benzol, gibt zu der schwach siedenden Lösung in kleinen Teilen allmählich 140–160 g Phosphorpentoxyd und erhitzt vier Stunden auf dem Wasserbad. Dann gießt man die benzolische Lösung von dem festen Bodensatz ab und läßt das Benzol abdunsten. Man erhält so die Hauptmenge des Chromanons als festen kristallinischen Rückstand. — Den festen Bodensatz kocht man etwa eine Stunde lang mit 150 ccm Benzol und gibt dann unter Eiskühlung vorsichtig Eisstückchen hinzu, um das Phosphorpentoxyd vollständig in Lösung zu bringen. Die so erhaltene benzolische Lösung ist sehr sirupös; man versetzt sie mit viel Wasser und gibt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu. Nun schüttelt man mehrmals mit Aether durch und trocknet die vereinigten Aetherauszüge mit Chlorcalzium. Nach dem Abdestillieren des Aethers vereinigt man den Rückstand mit der Hauptmenge des Chromanons. Beim Destillieren im Vacuum geht das reine Chromanon unter 13 mm Druck bei 127°–128° C über. Die Ausbeute beträgt 20 g, d. s. 41 % der Theorie. (Krollpfeiffer nnd Schultze geben eine Ausbeute von 33 % an.) Aus Petrolaether kristallisiert das Chromanon in farblosen Blättchen, die bei 39°–40° C schmelzen.

2. Benzalchromanon.



Nach Arndt und Källner[1]) löst man 3 g Chromanon und 2,15 g Benzaldehyd in wenig Alkohol. In diese Lösung leitet man man bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach

[1]) B, **57**, 204 (1924).

kurzer Zeit färbt sich das Reaktionsgemisch rot; allmählich erstarrt es zu einer kristallinischen Masse. Um das gebildete Hydrochlorid zu zersetzen, gibt man viel Wasser hinzu. Das Kondensationsprodukt fällt sofort als weißes Pulver aus. Aus wenig Alkohol kristallisiert das Benzalchromanon in Form farbloser Blättchen, die bei 113° C schmelzen. Die Ausbeute beträgt 4,1 g, d. s. 83 % der Theorie, berechnet auf den Aldehyd.

Versuche zur Darstellung des Benzylchromanons.

Die Reduktion des Benzalchromanons wurde nach der Vorschrift von Pfeiffer und Emmer[1]) zur Darstellung des Trimethoxy-benzylchromanons durchgeführt.

Eine Lösung von 3 g Benzalchromanon in etwa 150 ccm Eisessig wurde in einer Schüttelbirne mit 0,3 g Platinmohr versetzt. Dann wurde die Birne evakuiert, mehrmals mit Wasserstoff durchgespült, mit Wasserstoff gefüllt, an einen mit Wasserstoff gefüllten graduierten Meßzylinder angeschlossen und mittels eines Motors gut geschüttelt. Die Lösung nahm anfangs rascher, später langsamer Wasserstoff auf. Die Temperatur im Arbeitsraum betrug 17° g C.

Nachstehende Tabelle ergibt ein Bild über den Verlauf der Wasserstoffaufnahme:

Zeit	Absorbierter Wasserstoff in ccm	In der Zeit von n Minuten	Zeit der Absorption eines ccm Wasserstoff
10^{49}	—	—	—
10^{54}	35	5	8,6 Sekunden
10^{59}	25	5	12 „
11^{04}	20	5	15 „
11^{14}	40	10	15 „
11^{24}	35	10	17 „
11^{34}	30	10	20 „
11^{49}	45	15	20 „
12^{04}	40	15	22,5 „
12^{19}	40	15	22,5 „
12^{34}	35	15	25,7 „
	345		

[1]) B. **53**, 1, 945, (1920).

Die Reduktion wurde unterbrochen, als die absorbierte Menge Wasserstoff 345 ccm betrug. Für die Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff berechnen sich 305 ccm.

Aufarbeitung.

Die Lösung wurde einige Stunden in der Wasserstoffatmosphäre stehen gelassen. Dann wurde das Platinmohr abfiltriert, das Filtrat mit Wasser auf das etwa vierfache Volumen verdünnt und mit fester Soda neutralisiert. Das dabei ausgefällte weiße Produkt wurde mit Aether aufgenommen und die aetherische Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, nachdem sie zuvor mit verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser gut durchgeschüttelt war. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein weißes Pulver, das bei 106° C schmolz. Aus Alkohol kristallisiert es in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 108° C. Eine Mischprobe mit reinem Benzalchromanon schmolz bei 110°—113° C. Das erhaltene Produkt war also unverändertes Benzalchromanon. Diese Ansicht wurde noch dadurch bestätigt, daß es nicht gelang, ein Oxim darzustellen, was beim Benzylchromanon möglich gewesen sein müßte.

Ein zweiter Reduktionsversuch wurde mit 9 g Benzalchromanon, gelöst in etwa 450 ccm Eisessig, durchgeführt. Die zugesetzte Menge Platinmohr betrug 0,9 g. Die Temperatur im Arbeitsraum lag bei 12° C.

Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgte gemäß nachstehender Tabelle. Die Reduktion wurde wiederum unterbrochen, als die aufgenommene Wasserstoffmenge etwa 10% mehr betrug als der theoretisch berechnete Wert.

Zeit	Absorbierter Wasserstoff in ccm	In der Zeit von n Minuten	Zeit der Absorption eines ccm Wasserstoff
10^{48}	—	—	—
10^{53}	30	5	10 Sekunden
10^{58}	20	5	15 „
11^{08}	30	10	20 „
11^{18}	30	10	20 „
11^{35}	55	17	18,5 „
11^{35} — 11^{45} ohne Schütteln	5	10	120 „
12^{00}	50	15	18 „
12^{15}	50	15	18 „
12^{30}	50	15	18 „
12^{45}	45	15	20 „
12^{45} — 15^{25} ohne Schütteln	20	160	480 „
15^{50}	60	25	25 „
16^{15}	60	25	25 „

Zur Neufüllung des Zylinders wurde die Reduktion kurz unterbrochen.

16^{20}	—	—	—
16^{45}	65	25	23 „
17^{10}	65	25	23 „
17^{35}	65	25	23 „
18^{00}	65	25	23 „
18^{25}	70	25	21,4 „
18^{45}	50	20	24 „
bis 9^{05} ohne Schütteln	35	860	24,6 Minuten
9^{30}	65	25	23 Sekunden
9^{35}	10	5	30 „
	995		

Aufarbeitung.

Die Aufarbeitung geschah in etwas anderer Art als beim ersten Versuch. Die Lösung wurde zunächst einige Stunden in der Wasserstoffatmosphäre stehen gelassen und das Platin

abfiltriert. Dann wurde der Eisessig im Vacuumexsikkator über Aetzkali abgesaugt. Der Rückstand wurde in Aether gelöst, die aetherische Lösung zunächst mit Sodalösung durchgeschüttelt (um die letzten Reste von Eisessig zu neutralisieren), dann mit Wasser (um die Soda zu entfernen), und schließlich über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erwies sich der Rückstand auf Grund des Schmelzpunktes, des Mischschmelzpunktes und der Unmöglichkeit ein Oxim darzustellen, als unverändertes Benzalchromanon.

Wahrscheinlich ist bei diesen beiden Versuchen der absorbierte Wasserstoff vom Lösungsmittel aufgenommen worden.

Bei einem dritten Reduktionsversuch, der länger durchgeführt wurde, wurden 2 g Benzalchromanon in etwa 100 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 0,2 g Platinmohr versetzt. Die Temperatur im Arbeitsraum betrug 12° C.

Die Aufnahme von Wasserstoff zeigt folgende Tabelle:

Zeit	Absorbierter Wasserstoff in ccm	In der Zeit von n Minuten	Zeit der Absorption eines ccm Wasserstoff
12^{45}	—	—	—
12^{50}	30	5	10 Sekunden
13^{00}	25	10	24 „
14^{40}	150	100	40 „
14^{50}	10	10	60 „
15^{05}	25	15	36 „
15^{30}	30	25	50 „
15^{55}	25	25	60 „
16^{20}	25	25	60 „
16^{45}	25	25	60 „
17^{10}	25	25	60 „
17^{35}	25	25	60 „
18^{00}	25	25	60 „
18^{25}	25	25	60 „
21^{00}	120	155	77,5 „
0^{30}	140	210	90 „
	705		

Die Aufarbeitung geschah wie beim zweiten Versuch. Als Endprodukt hinterblieb ein gelbes, zähflüssiges Oel. Als dieses zur Reinigung im Hochvacuum bei 0,7 mm Druck destilliert wurde, ging die Hauptmenge bis zu einer Temperatur von 195° C über. Das Destillat war ein gelbes, viskoses Oel, das selbst durch Einstellen in eine Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war.

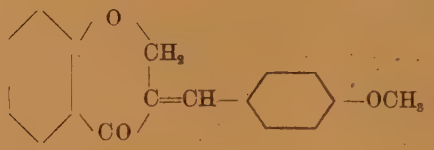
Analyse:

4,406 mg Substanz: 12,835 mg CO_2; 3,21 mg H_2O

Gefunden:		79,45 % C; 8,15 % H
Berechnet für	$C_{16}H_{16}O_2$	80,00 % C; 6,72 % H
„ „	$C_{16}H_{18}O_2$	79,34 % C; 7,49 % H.

Es lag also ein Gemisch weitgehend hydrierter Verbindungen vor.

3. 4'-Methoxy-benzalchromanon.



a) Alkalische Kondensation.

Man löst 0,5 g Chromanon und 0,46 g Anisaldehyd in 5 ccm absolutem Alkohol, gibt 3,75 ccm einer 10 %igen Natriumaethylatlösung hinzu, kocht 1 Minute auf und läßt das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang verschlossen stehen. Dann versetzt man die rotbraune Lösung mit 25 ccm 10 %iger Essigsäure. Es fällt eine gelbe harzige Masse aus, die sich nicht kristallisieren läßt.

b) Saure Kondensation.

Man löst 0,5 g Chromanon und 0,46 g Anisaldehyhd in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald rotviolett und wird allmählich fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so tritt unter Zersetzung des gebildeten Hydro-

chlorides Entfärbung ein, und es fällt ein gelbes Pulver aus, das bei 129°—134° C schmilzt. Die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt beträgt 0,62 g, d. s. 69 % der Theorie. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in gelbstichigen Nädelchen vom Smp. 133°—134° C. Der Maximalschmelzpunkt liegt bei 134° C. Die Ausbeute an reinem 4'-Methoxy-benzalchromanon beträgt 0,51 g, d. s. 57 % der Theorie.

Das 4'-Methoxy-benzalchromanon ist leicht löslich in Aceton, Benzol, heißem Ligroin, heißem Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Aether, Eisessig, kaltem Methyl- und Aethylalkohol, unlöslich in Wasser.

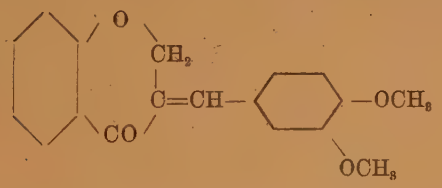
Analyse:

4,878 mg Substanz: 13,705 mg CO_2; 2,31 mg H_2O

$C_{17}H_{14}O_3$ Berechnet: C 76,69 %, H 5,31 %

Gefunden: C 76,62 %; H 5,30 %.

4. 3'-4'-Dimethoxy-benzalchromanon.



a) Alkalische Kondensation.

Man löst 1 g Chromanon und 1,1 g Vanillinmethyläther in 10 ccm absolutem Alkohol, gibt 7,5 ccm einer 10%igen Natriumäthylatlösung hinzu, kocht 1 Minute auf und läßt das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang verschlossen stehen. Dann versetzt man die rotbraune Lösung mit 50 ccm 10%iger Essigsäure. Es fällt eine gelbe, harzige Masse aus, die sich nicht kristallisieren läßt.

b) Saure Kondensation.

Man löst 0,5 g Chromanon und 0,55 g Vanillinmethyläther in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald dunkelrot und wird allmählich fest. Gibt man nun

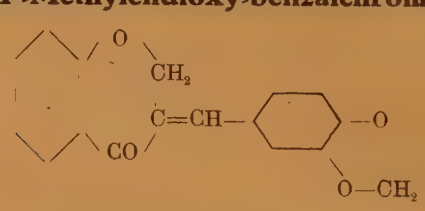
Wasser hinzu, so tritt unter Zersetzung des gebildeten Hydrochlorides Entfärbung ein, und es fällt eine gelbe, harzartige Masse aus. Die Ausbeute beträgt 0,87 g, d. s. 89 % der Theorie. Verreibt man dieses Harz mit Alkohol, so erhält man ein gelbes Pulver, das bei 112 °—116° C schmilzt. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in schwach gelbstichigen Blättchen vom Smp. 116°—117° C. Der Maximalschmelzpunkt liegt bei 117° C. Die Ausbeute an reinem Kondensationsprodukt beträgt 0,28 g, d. s. 29 % der Theorie.

Das 3'-4'-Dimethoxy-benzalchromanon ist leicht löslich in Aceton, Benzol, heißem Ligroin, heißem Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in kaltem Methyl- und Aethylalkohol, kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Analyse:

	5,104 mg Substanz:	13,585 mg CO_2; 2,43 mg H_2O
$C_{18}H_{16}O_4$	Berechnet:	C 72,97 % H 5,45 %
	Gefunden:	C 72,59 % H 5,33 %.

5. 3'-4'-Methylendioxy-benzalchromanon.



Saure Kondensation.

Man löst 0,5 g Chromanon und 0,5 g Piperonal in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald gelbrot und wird allmählich fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so tritt unter Zersetzung des gebildeten Hydrochlorides Aufhellen der Farbe ein, und es fällt ein gelbes Pulver aus, das bei 129°—135° C schmilzt. Die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt beträgt 0,61 g, d. s. 64 % der Theorie. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in gelbstichigen Nadeln vom Smp. 137°—138° C (Erweichungspunkt 131° C). Mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol ändert an diesen Daten nichts. Nach

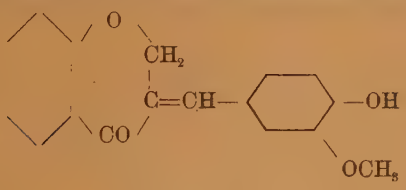
dem Umkristallisieren aus Benzol liegt der Smp. bei 134,5°—137° C (Erweichungspunkt 132° C). Die Ausbeute an reinem 3'-4'-Methylendioxy-benzalchromanon beträgt nach dreimaligem Umkristallisieren 0,45 g, d. s. 48% der Theorie.

Das 3'-4'-Methylendioxy- benzalchromanon ist leicht löslich in Aceton, Aether, heißem Ligroin, heißem Methyl- und Aethylalkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzol, kaltem Ligroin, kaltem Methyl- und Aethylalkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse:

	5,058 mg Substanz:	13,460 mg CO_2;		1,89 mg H_2O	
$C_{17}H_{12}O_4$	Berechnet:	C	72,86%	H	4,32%
	Gefunden:	C	72,58%	H	4,18%.

6. 3'-Methoxy-4'-oxy-benzalchromanon.



Saure Kondensation.

Man löst 0,5 g Chromanon und 0.5 g Vanillin in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald tief dunkelrot und wird allmählich fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so tritt unter Zersetzung des gebildeten dunkelroten, grünlich schillernden Hydrochlorides Entfärbung ein, und es fällt ein gelbbraunes Pulver aus, das bei 124°—129° C schmilzt. Die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt beträgt 0,8 g, d. s. 96% der Theorie. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in kleinen gelben Kristallen vom Smp. 126°—129° C. Die Ausbeute an reinem 3'-Methoxy-4'-oxy-benzalchromanon beträgt nach mehrmaligen Umkristallisieren 0,62 g, d s. 67% der Theorie.

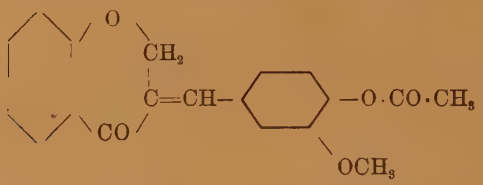
Das 3'-Methoxy-4'-oxy-benzalchromanon ist leicht löslich in Aceton, heißem Ligroin, heißem Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Aether, Benzol, kaltem Ligroin, kaltem Methyl-

und Aethylalkohol, unlöslich in Wasser, spielend leicht löslich in verdünnten wässerigen Alkalien und wässerigem Ammoniak.

Analyse:

	3,781 mg Substanz:	9,970 mg CO_2;		1,66 mg H_2O	
$C_{17}H_{14}O_4$	Berechnet:	C	72,34 %	H	5,00 %
	Gefunden:	C	71,92 %	H	4,91 %.

7. 3'-Methoxy-4'-acetoxy-benzalchromanon.



In einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer-Kölbchen erhitzt man ein Gemisch von 0,1 g 3'-Methoxy-4'-oxy-benzalchromanon, 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,25 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbad. Man versetzt dann das lauwarme Reaktionsgemisch mit viel Wasser, worauf das gesuchte Acetylderivat als gelbstichiges Pulver ausfällt. Nachdem sich das überschüssige Essigsäureanhydrid vollständig zersetzt hat, wird abgesaugt und getrocknet. Das Rohprodukt schmilzt bei 155°—160° C. Die Ausbeute beträgt 0,11 g, d. s. 96 % der Theorie. Aus Ligroin kristallisiert die Verbindung in schönen goldgelben Nadeln von Smp. 159°—160° C. Der Maximalschmelzpunkt liegt bei 160° C. Die Ausbeute an reinem Acetylderivat beträgt 0,1 g, d. s. 84 % der Theorie.

Das 3'-Methoxy-4'acetoxy-benzalchromanon ist leicht löslich in Aceton, heißem Benzol und Ligroin, heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol, kaltem Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

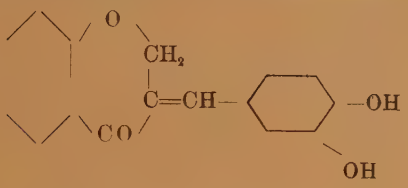
Analyse:

4,889 mg Substanz: 12,602 mg CO_2; 2,14 mg H_2O

$C_{19}H_{16}O_5$ Berechnet: C 70,37 % H 4,97 %

Gefunden: C 70,30 % H 4,90 %.

8. 3'-4'-Dioxy-benzalchromanon.



Saure Kondensation.

Man löst 0,5 g Chromanon und 0,47 g Protokatechualdehyd in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald tief dunkelrot und wird teilweise fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so tritt unter Zersetzung des gebildeten Hydrochlorides Entfärbung ein, und es fällt ein gelbbraunes Pulver aus, das bei 210°—219° C schmilzt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 0,65 g, d. s. 70 % der Theorie. Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle kristallisiert die Verbindung in schönen goldgelben Nadeln, die bei 205° C sintern und bei 224°—225° C zu einer tiefbraunen Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute an reinem Kondensationsprodukt beträgt 0,42 g, d. s. 45 % der Theorie.

Das 3'-4'-Dioxy-benzalchromanon ist leicht löslich in Aceton, verdünnten wässrigen Alkalien, wässrigem Ammoniak, heißem Ligroin, Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Aether, Benzol, kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

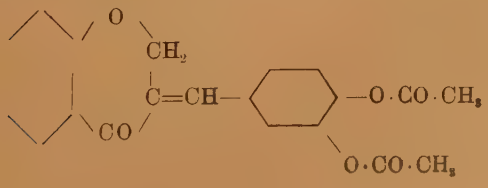
Analyse:

4,598 mg Substanz: 12,105 mg CO_2; 1,87 mg H_2O

$C_{16}H_{12}O_4$ Berechnet: C 71,64 % H 4,50 %

Gefunden: C 71,80 % H 4,55 %.

9. 3'-4'-Diacetoxy-benzalchromanon.



In einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer-Kölbchen erhitzt man ein Gemisch von 0,15 g 3'-4'-Dioxy-benzalchromanon, 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,75 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbad. Man versetzt dann das noch lauwarme Reaktionsgemisch mit viel Wasser; es fällt so das gebildete Diacetoxyprodukt als gelbbraunes Pulver aus. Die Ausbeute beträgt 0,14 g, d. s. 71 % der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei 159 °—166 ° C. Aus Ligroin unter Zusatz von etwas Tierkohle kristallisiert die Verbindung in fast farblosen Nadeln vom Smp. 164,5 °—166 ° C. Der Maximalschmelzpunkt liegt bei 166 ° C. Die Ausbeute an reinem 3'-4'-Diacetoxy-benzalchromanon beträgt 0,1 g, d. s. 52 % der Theorie.

Das 3'-4'-Diacetoxy- benzalchromanon ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, heißem Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Aether, kaltem Methyl- und Aethylalkohol, kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Analyse:

4,961 mg Substanz; 12,390 mg CO_2; 2,05 mg H_2O

$C_{20}H_{16}O_6$ Berechnet: C 68,18 % H 4,58 %
Gefunden: C 68,11 % H 4,62 %.

10. Lösungsfarben.

a) Mit konzentrierter Schwefelsäure.

Man verwendet jeweils $^1/_{10000}$ Mol und löst in 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure.

Substanz	Halochromie	Ablauf
1. Benzalchromanon	gelborange	grünstich.-gelb
2. 4'-Methoxy-benzalchromanon	blutrot	orangerot
3. 3'-4'-Dimethoxy-benzalchromanon	tiefer farbig als 2.	tiefer farbig als 2.
4. 3'-4'-Methylendioxy-benzalchromanon	fast undurchsichtig bordeauxrot	bordeauxrot
5. *) 3'-Methoxy-4'-oxy-benzalchromanon	genau wie 3.	genau wie 3.
6. *) 3'-4'-Dioxy-benzalchromanon	weinrot	orangerot

*) Die Acetylderivate von 5 und 6 zeigen dieselbe Halochromie und den gleichen Ablauf wie die zugehörigen freien Oxykörper.

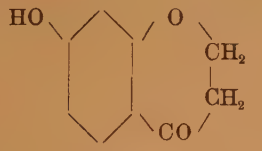
b) Mit 2 n-wässriger Natronlauge und 10%igem wäßrigem Ammoniak.

Man verwendet jeweils $^1/_{10000}$ Mol und 1 ccm Lösungsmittel.

Substanz	Natronlauge		Ammoniak	
	Farbe	Ablauf	Farbe	Ablauf
1. 3'-Methoxy-4'-oxy-benzalchromanon	gelbrot	gelb-orange	gelbrot	gelb-orange
2. 3'-4'-Dioxy-benzal-chromanon	tief-violett	rot-violett	tief-braunrot	gelb-braun

B. Kondensationsprodukte d. 7-Oxychromanons.

1. 7-Oxychromanon.



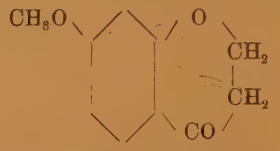
a) Darstellung der β-(m-Methoxy-phenoxy)-propionsäure.[1])

Man gibt zu einer Lösung von 120 g β-Chlorpropionsäure in 450 ccm Wasser und 90,6 g Natriumbikarbonat eine Lösung von 135 g Resorcinmonomethylaether in 200 ccm 30%iger Kalilauge und erhitzt das Reaktionsgemisch 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten säuert man mit Salzsäure an und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Durch mehrmaliges Behandeln der aetherischen Lösung mit einer Lösung von Natriumbicarbonat entzieht man ihr die Methoxyphenoxypropionsäure, die aus den vereinigten Natriumbicarbonatauszügen mit Salzsäure ausgefällt wird. Die rohe Methoxyphenoxypropionsäure schmilzt bei 78°—81° C; Ausbeute 60 g, d. s. 29% der Theorie. Aus 40%igem Alkohol kristallisiert die Verbindung in farblosen Blättchen, die bei 81°—83° C schmelzen. Die Aus-

[1]) W. H. Perkin jun., J. N. Rây und R. Robinson; Journ. Chem. Soc. London, 1926, 941 — 953.

beute an reiner Methoxy-phenoxypropionsäure beträgt 49 g, d. s. 23 % der Theorie. — Die abgetrennte aetherische Schicht trocknet man mit Chlorcalcium, destilliert den Aether ab und fraktioniert den Rückstand. Das Destillat besteht aus unverbrauchtem Resorcinmonomethylaether; Menge 90 g, d. s. 67 % des ursprünglich angewandten Produktes.

b) Ringschluß zu 7-Methoxychromanon.[1])



Man löst 45 g Methoxy-phenoxypropionsäure in etwa 250 ccm wasserfreiem Benzol, gibt zu der schwach siedenden Lösung in kleinen Teilen allmählich 140—150 g Phosphorpentoxyd und erhitzt 4 Stunden lang auf dem Wasserbad. Dann gießt man die benzolische Lösung von dem festen Bodensatz ab und läßt das Benzol abdunsten. Man erhält so die Hauptmenge des 7-Methoxychromanons als festen, kristallinischen Rückstand. — Den „festen Bodensatz" kocht man etwa 1 Stunde lang mit 150 ccm Benzol und gibt dann unter Eiskühlung vorsichtig Eisstückchen hinzu, um das überschüssige Phosphorpentoxyd vollständig in Lösung zu bringen. Die so erhaltene benzolische Lösung ist sehr sirupös; man versetzt sie mit viel Wasser und dann mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion. Nun schüttelt man mehrmals mit Aether durch und trocknet die vereinigten Aetherauszüge mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Aethers vereinigt man den Rückstand mit der Hauptmenge des Methoxychromanons. Beim Destillieren im Vakuum geht das reine Methoxychromanon unter 30 mm Druck bei 197° C über. Die Ausbeute beträgt 21 g, d. s. 51 % der Theorie. Aus Petroläther kristallisiert das Methoxychromanon in schönen, langen, farblosen Nadeln vom Smp. 51°—54° C.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London 1926, 941 — 953 (W. H. Perkin jun., J. N. Rây und R. Robinson).
Tschitschibabin und Nikitin, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **43**, 1185 (1911); C. 1912, **1**, 1022.

c) Versuche zur Kondensation von 7-Methoxychromanon mit Benzaldehyd.

Alle Kondensationsversuche, die sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung bei den verschiedensten Konzentrationen durchgeführt wurden, verliefen ergebnislos. Ich erhielt regelmäßig ein hellgelbes Pulver, das zwischen 80° und 100° C schmolz und sich nicht umkristallisieren ließ.

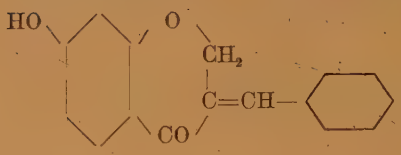
d) Entmethylierung des 7-Methoxychromanons[1])

Man löst 10 g Methoxychromanon in 300 ccm wasserfreiem Benzol, gibt eine Lösung von 45 g Aluminiumbromid in 300 ccm wasserfreiem Benzol hinzu und kocht das Reaktionsgemisch 5—6 Stunden lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Die Lösung färbt sich bald tief rotbraun, gleichzeitig fällt ein gelbes, öliges Produkt aus. Nach dem Erkalten versetzt man die Reaktionsmasse mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure. Durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether entzieht man diesem Gemisch die organische Substanz, dampft den Aether ab, löst den Rückstand in wässrigem Ammoniak, schüttelt die ammoniakalische Lösung zur Entfernung von unverändertem Methoxychromanon mit Aether aus und versetzt sie mit konzentrierter Salzsäure bis zur eben sauren Reaktion. Es fällt ein graubraunes Pulver aus, das bei 140°—146° C schmilzt. Die Ausbeute an rohem 7-Oxychromanon beträgt 5,6 g, d. s. 61% der Theorie. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle kristallisiert die Verbindung in fast farblosen Blättchen, die einen Stich ins Bräunliche zeigen und bei 147°—148° C schmelzen. Die Ausbeute an reinem 7-Oxychromanon beträgt 3,6 g. — Zieht man die salzsaure Mutterlauge mit Aether aus, so erhält man weitere 0,6 g 7-Oxychromanon, so daß die Gesamtausbeute 4,2 g, d. s. 46% der Theorie beträgt.

---

[1]) Siehe P. Pfeiffer und E. Haack, A. **460**, 156 (1927): Verhalten methoxylhaltiger Verbindungen gegen Aluminiumbromid.

2. 7-Oxybenzalchromanon.

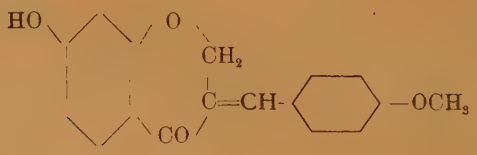


Saure Kondensation.

Man löst 0,6 g Oxychromanon und 0,39 g Benzaldehyd in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald rot und wird teilweise fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so zersetzt sich das Hydrochlorid, und es fällt ein hellrosa gefärbtes Pulver aus, das zwischen 70° und 95° C schmilzt und sich dabei zersetzt.

Obwohl eine tiefrote Halochromie auf das Vorhandensein des Kondensationsproduktes schließen ließ, gelang es nicht das reine 7-Oxychromanon aus dem Rohprodukt zu isolieren. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0,87 g, d. s. 93 % der Theorie.

3. 7-Oxy-4'-methoxy-benzalchromanon.



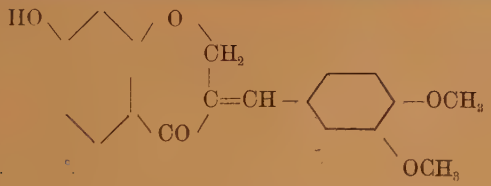
Saure Kondensation.

Man löst 0,2 g Oxychromanon und 0,17 g Anisaldehyd in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald dunkelrot und wird allmählich fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so fällt ein rotes Pulver aus, das bei 207°—212° C schmilzt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 0,28 g, d. s. 80 % der Theorie. Aus schwach verdünntem Alkohol kristallisiert das Kondensationsprodukt in grünstichig gelben, verfilzten Nadeln vom Smp. 215°—216°.

Das so erhaltene 7-Oxy-4'-methoxy-benzalchromanon ist identisch mit dem von P. Pfeiffer und H. Oberlin[1]) durch alkalische Kondensation dargestellten Produkt, das nach ihnen bei 215° — 216° C schmilzt. Die Ausbeute an reinem 7-Oxy-4'-methoxy-benzalchromanon betrug nach meinem Verfahren 0,18 g, d. s. 51 % der Theorie.

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Aceton, Eisessig und Alkohol, spielend leicht löslich in verdünnten wässerigen Alkalien und in wässerigem Ammoniak.

4. 7-Oxy-3'-4'-dimethoxy-benzalchromanon.



Alkalische Kondensation.

Man löst 0,4 g Oxychromanon und 0,4 g Vanillinmethyläther in 4 ccm absolutem Alkohol, gibt 3 ccm einer 10 %igen Natriumäthylatlösung hinzu, kocht 1 Minute auf und läßt das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang verschlossen stehen. Dann versetzt man die rotbraune Lösung mit 20 ccm 10 %iger Essigsäure. Es fällt ein gelbes Pulver aus, das bei 232° — 246° C schmilzt. Die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt beträgt 0,62 g, d. s. 83 % der Theorie. Aus schwach verdünntem Alkohol kristallisiert die Verbindung in braunen, glänzenden Blättchen vom Smp. 245° — 249° C. Die Ausbente an reinem 7-Oxy-3'-4' dimethoxy-benzalchromanon beträgt nach dreimaligem Umkristallisieren 0,37 g, d. s. 49 % der Theorie.

Das 7-Oxy-3'-4'-dimethoxy-benzalchromanon ist sehr leicht löslich in verdünnten wässerigen Alkalien und wässerigem Ammoniak, ziemlich leicht löslich in Aceton, Eisessig uud Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

Analyse:

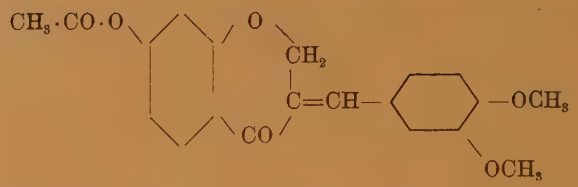
4,716 mg Substanz: 11,905 mg CO_2; 2,21 mg H_2O

$C_{18}H_{16}O_5$ Berechnet: C 69,23 % H 5,17 %

Gefunden: C 68,85 % H 5,24 %.

[1]) B. **58**, 1947 (1925).

5. 7-Acetoxy-3'-4'-dimethoxy-benzalchromanon.



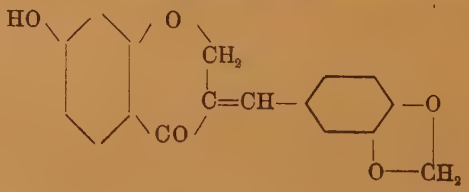
In einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer-Kölbchen erhitzt man ein Gemisch von 0,2 g 7-Oxy-3'-4'-dimethoxy-benzalchromanon, 0,2 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbad. Dann versetzt man das noch lauwarme Reaktionsgemisch mit viel Wasser und saugt den gelben kristallinischen Niederschlag, der bei 148° — 152° C schmilzt, ab. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 0,19 g, d. s. 83 % der Theorie. Aus Ligroin kristallisiert die Verbindung in gelben Blättchen vom Smp. 151°—152° C. Die Ausbeute an reinem Acetoxyderivat beträgt 0,14 g, d. s. 61 % der Theorie.

Das 7-Acetoxy-3'-4'-dimethoxy-benzalchromanon ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, heißem Ligroin und heißem Alkohol, schwer löslich in Aether, kaltem Ligroin und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse:

	4,773 mg Substanz:	11,790 mg CO_2;	2,16 mg H_2O.
$C_{20}H_{18}O_6$	Berechnet:	C 67,80 %	H 5,12 %
	Gefunden:	C 67,37 %	H 5,06 %.

6. 7-Oxy-3'-4'-methylendioxy-benzalchromanon.



Saure Kondensation.

Man löst 0,5 g Oxychromanon und 0,46 g Piperonal in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt

sich bald dunkelrot und wird teilweise fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so tritt unter Zersetzung des gebildeten Hydrochlorides Aufhellung der Farbe ein, und es fällt ein rotbraunes Pulver aus, das bei 227°—234° C schmilzt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 0,81 g, d. s. 89 % der Theorie. Aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle kristallisiert die Verbindung in bräunlichen Nädelchen vom Smp. 234° — 236° C. Die Ausbeute an reinem 7-Oxy-3'-4'-methylendioxy-benzalchromanon beträgt 0,6 g, d. s. 66 % der Theorie.

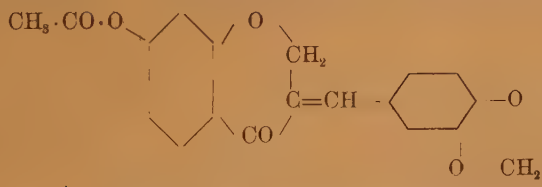
Das 7 Oxy-3'-4'-methylendioxy-benzalchromanon ist sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und wäßrigem Ammoniak, in Aceton, heißem Eisessig, heißem Methyl- und Aethylalkohol, ziemlich schwer löslich in Aether, schwer löslich in kaltem Eisessig, kaltem Methyl- und Aethylalkohol, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser.

Analyse:

5,193 mg Substanz: 13,125 mg CO_2; 1,93 mg H_2O

$C_{17}H_{12}O_5$	Berechnet:	C 68,92 %	H 4,08 %
	Gefunden:	C 68,94 %	H 4,16 %.

7. 7-Acetoxy-3'-4'-methylendioxy-benzalchromanon.



In einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer- Kölbchen erhitzt man das Gemisch von 0,2 g 7-Oxy-3'-4'-methylendioxy-benzalchromanon, 0,2 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbad, versetzt das noch lauwarme Reaktionsgemisch mit viel Wasser und saugt den gelben Niederschlag ab; er schmilzt bei 131°—134° C. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 0,19 g, d. s. 86 % der Theorie. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhält man gelbe Nädelchen vom Smp. 132,5°—134° C. Die Ausbeute an reinem Acetylderivat beträgt 0,13 g, d. s. 59 % der Theorie.

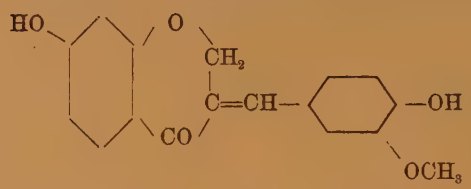
Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, heißem Ligroin, heißem Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Aether, kaltem Ligroin, kaltem Methyl- und Aethylalkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse:

5,137 mg Substanz: 12,710 mg CO_2; 2,02 mg H_2O

$C_{19}H_{14}O_6$	Berechnet:	C 67,45 %	H 4,17 %
	Gefunden:	C 67,48 %	H 4,40 %.

8. 7-4'-Dioxy'-3'-methoxy-benzalchromanon.



a) Alkalische Kondensation.

Ich löste 0,2 g Oxychromanon und 0,18 g Vanilin in 2 ccm absolutem Alkohol, gab $1^1/_2$ ccm einer 10 %igen Natriumaethylatlösung hinzu, kochte 1 Minute auf und ließ 24 Stunden lang verschlossen stehen. Dann versetzte ich die rotbraune Lösung mit 10 ccm einer 10 %igen Essigsäure. Es fiel ein rotbraunes Harz aus, das sich nicht kristallisieren ließ.

Bei einem weiteren Versuch traf ich die Abänderung, daß ich 3 ccm Natriumaethylatlösung zusetzte und 5 Minuten lang kochte. Auch so erhielt ich ein gelbes, harziges Produkt, das sich nicht kristallisieren ließ.

Ein dritter Versuch wurde schließlich in Abänderung des Versuches 1 in der Weise durchgeführt, daß $1^1/_2$—2 Stunden gekocht wurde. Auch dieses Mal fiel ein rotbraunes Produkt aus, das sich weder aus Alkohol noch aus Eisessig umkristallisieren ließ, sondern immer verharzte.

Bei einem vierten Versuch wurde an Stelle des freien Vanillins, dessen Acetylderivat der Kondensation mit Oxychromanon unterworfen:

Ich löste 0,3 g Oxychromanon und 0,35 g Acetvanillin in wenig absolutem Alkohol, gab 2,25 ccm einer 10 %igen Natrium-

aethylatlösung hinzu, kochte 1 Minute auf und ließ 24 Stunden lang verschlossen stehen. Dann versetzte ich mit 15 ccm einer 10 %igen Essigsäure. Es fiel auch dieses Mal ein rotbraunes, harziges Produkt aus, das sich nicht umkristallisieren ließ.

Als ich bei dem letzten Versuch das Reaktionsgemisch 2—3 Stunden kochen ließ, erhielt ich ebenso wie bei allen vorhergehenden Versuchen ein gelbes Harz, das sich nicht reinigen ließ.

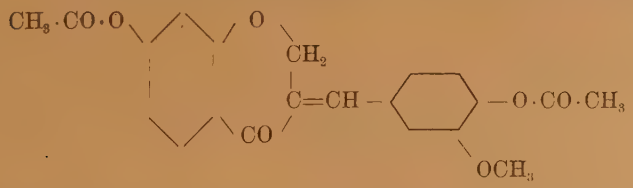
b) Saure Kondensation.

Diese Art der Kondensation führt zum Ziel.

Man löst 0,5 g Oxychromanon und 0,46 g Vanillin in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst rot, wird dann dunkelviolett und allmählich fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so fällt unter Zersetzung des gebildeten Hydrochlorides ein dunkelviolettes Pulver aus, das bei 221° C sintert und bei 230° C durchschmilzt. Die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt beträgt 0,85 g, d. s. 94 % der Theorie. Die Hauptmenge des rohen 7-4'-Dioxy-3'-methoxy-benzalchromanons wurde über das Diacetylderivat gereinigt (siehe weiter unten), der Rest direkt umkristallisiert.

0,32 g des Rohproduktes wurden mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es wurden goldgelbe Nädelchen erhalten, die bei 215° C sinterten und bei 230° – 231,5° C durchschmolzen.

9. 7-4'-Diacetoxy-3'-methoxy-benzalchromanon.



Man erhitzt in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer-Kölbchen ein Gemisch von 0,5 g rohem 7-4'-Dioxy-3'-methoxy-benzalchromanon, 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 2,5 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad. Dann

versetzt man das noch lauwarme Reaktionsgemisch mit viel Wasser; das Diacetylderivat fällt so als rötlich-weißes Produkt aus; sein Schmelzpunkt liegt bei 148°—152° C. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 0,55 g, d. s. 86 % der Theorie. Mehrmals aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bildet die Verbindung fast farblose, seidenglänzende Blättchen, die bei 151°—152,5° C schmelzen. Die Ausbeute an reinem 7-4'-Diacetoxy-3'-methoxy-benzalchromanon beträgt nach dreimaligem Umkristallisieren 0,38 g, d. s. 59 % der Theorie.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, heißem Methyl- und Aethylalkohol, heißem Ligroin, schwer löslich in Aether, kaltem Methyl- und Aethylalkohol, kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Analyse:

	5,067 mg Substanz:	12,250 mg CO_2;		2,22 mg H_2O	
$C_{21}H_{18}O_7$	Berechnet:	C	65,97 %	H	4,74 %
	Gefunden:	C	65,94 %	H	4,90 %.

Verseifung des 7-4'-Diacetoxy-3'-methoxy benzalchromanons.

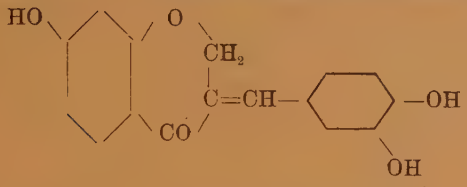
Man kocht 0,2 g 7-4'-Diacetoxy-3'-methoxy-benzalchromanon mit n-Natronlauge. In dem Maße wie die Verseifung voranschreitet, löst sich die Verbindung zu einer dunkelroten Flüssigkeit auf. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Salzsäure an. Es fällt so das freie Dioxyprodukt als gelbes Pulver aus, das bei 215° C sintert und bei 220° — 228° C durchschmilzt. Die Ausbeute beträgt 0,14 g, d. s. 87 % der Theorie. Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle kristallisiert die Verbindung in goldgelben Nädelchen, die bei 215° C sintern und bei 230° — 231,5° C klar schmelzen. (siehe auch den Schmelzpunkt des direkt gereinigten Dioxykörpers). Die Ausbeute an reinem Dioxykörper beträgt 0,11 g, d. s. 69 % der Theorie.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und wässerigem Ammoniak, leicht löslich in Aceton, Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Aether, Eisessig und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Analyse:

	4,827 mg Substanz:	12,170 mg CO_2;		2,08 mg H_2O	
$C_{17}H_{14}O_5$	Berechnet:	C	68,46 %	H	4,73 %
	Gefunden:	C	68,76 %	H	4,82 %.

10. 7-3'-4'-Trioxy-benzalchromanon.



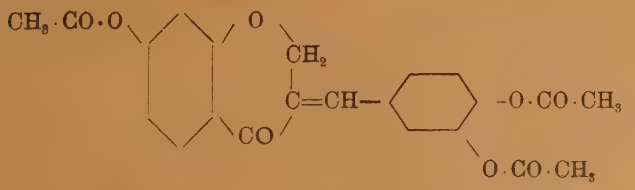
Saure Kondensation.

Man löst 1 g Oxychromanon und 0,84 g Protokatechualdehyd in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° C trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald tiefdunkelviolett und wird allmählich teilweise fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so fällt unter Zersetzung des gebildeten Hydrochlorides ein dunkelviolettes Pulver aus, das bei 210° C zu sintern beginnt, dann bräunlich wird und schließlich bei 250° C unter Zersetzung schmilzt. Die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt beträgt 1,7 g, d. s 98 % der Theorie.

Die Hauptmenge des rohen Trioxykörpers wurde über das Acetylderivat gereinigt, mit dem Rest wurden Kristallisationsversuche gemacht.

0,5 g des Rohproduktes wurden mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Gelbe, verfilzte Nadeln, die bei 250° — 253° C schmelzen, aber bereits bei 215° — 217° C leicht sintern und sich braun färben.

11. 7-3'-4'-Triacetoxy-benzalchromanon.



Man erhitzt in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer-Kölbchen ein Gemisch von 1,2 g rohem 7-3'-4'-Trioxybenzalchromanon, 3,6 g wasserfreiem Natriumacetat und 9,0 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbad. Dann versetzt man das noch lauwarme Reaktionsprodukt mit viel Wasser und saugt den roten Niederschlag ab; er schmilzt bei 129°—132° C. Die Ausbeute beträgt 1,5 g, d. s. 87 % der Theorie. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle erhält man kleine, ganz schwach gelbstichige Nadeln vom Smp. 132°—134° C. Die Ausbeute an reiner Acetylverbindung beträgt 1,1 g, d. s. 64 % der Theorie.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, heißem Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Aether, kaltem Methyl- und Aethylalkohol, kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Analyse:

4,630 mg Substanz: 10,920 mg CO_2; 1,89 mg H_2O

$C_{22}H_{18}O_8$ Berechnet: C 64,39 % H 4,41 %

Gefunden: C 64,32 % H 4,57 %.

Verseifung der Acetylverbindung.

Man kocht 0,5 g 7-3'-4'-Triacetoxy-benzalchromanon mit n-Natronlauge. In dem Maße wie die Verseifung voranschreitet, löst sich die Verbindung zu einer blutroten Flüssigkeit auf. Nachdem alles gelöst ist (Dauer etwa 5—10 Minuten), läßt man die Lösung erkalten und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an. Es fällt so die freie Trioxyverbindung als dunkelrotes Pulver aus, das bei 215° C sintert und sich bräunt und bei 250°—251° C schmilzt. Die Ausbeute beträgt 0,3 g, d. s. 86 % der Theorie. Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle kristallisieren gelbe, verfilzte Nadeln aus, die bei 215°—217° C sintern und sich bräunen und bei 250°—253° C schmelzen. Die erhaltene Verbindung ist also identisch mit dem durch direkte Kristallisation des rohen Kondensationsproduktes erhaltenen Trioxykörpers. Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt 0,18 g, d. s. 51 % der Theorie.

Der Trioxykörper ist spielend leicht löslich in verdünnten Alkalien und wässerigem Ammoniak, leicht löslich in Aceton,

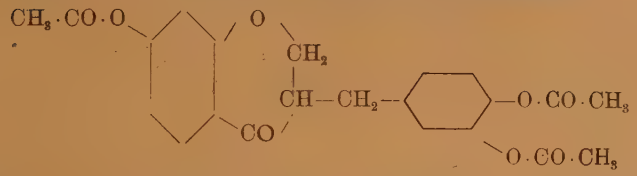
Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Aether, Eisessig, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

Analyse:

4,826 mg Substanz: 11,980 mg CO_2; 1,90 mg H_2O

$C_{16}H_{12}O_5$ Berechnet: C 67,61 % H 4,25 %
Gefunden: C 67,70 % H 4,41 %.

12. 7-3'-4'-Triacetoxy-benzylchromanon.



Der bei der katalytischen Reduktion benutzte Eisessig wurde dadurch gereinigt, daß er etwa ½ Stunde lang mit 2 % festem Kaliumpermanganat gekocht und dann vom ausgeschiedenen Braunstein abdestilliert wurde.

Die Reduktion selbst wurde nach den beim Benzalchromanon gemachten Angaben durchgeführt.

Eine Lösung von 0,6 g 7-3'-4'-Triacetoxy-benzalchromanon in etwa 40 ccm Eisessig wurde mit 0,06 g Platinmohr versetzt, dann wurde die Schüttelbirne gut evakuiert, mit Wasserstoff gefüllt, an den mit Wasserstoff gefüllten graduierten Meßzylinder angeschlossen und gut geschüttelt. Der verwendete Wasserstoff wurde zuerst mit Kalilauge, dann mit Kaliumpermanganat und endlich mit Schwefelsäure gewaschen. Die Lösung nahm den Wasserstoff anfangs rasch, dann immer langsamer auf, schließlich hörte die Absorption plötzlich auf; die folgende Tabelle zeigt dies recht deutlich. — Die Temperatur im Arbeitsraum betrug 12° C.

Zeit	Absorbierter Wasserstoff	In der Zeit von n Minuten	Zeit der Absorption eines ccm Wasserstoff
15^{00}	—	—	—
15^{05}	20	5	15 Sekunden
15^{10}	15	5	20 „
15^{15}	10	5	30 „
15^{20}	0	5	0 „
15^{35}	0	15	0 „
	45		

Nachdem 45 ccm Wasserstoff aufgenommen waren, kam also die Absorption zum Stillstand. Der für die Wasserstoffaufnahme berechnete theoretische Wert für 2 Atome H unter den angegebenen Bedingungen beträgt 34 ccm. Die Mehraufnahme von 11 ccm = 32 % kommt wohl größtenteils auf Kosten der Absorption durch das Platin.

Aufarbeitung.

Die Lösung wurde einige Stunden in der Wasserstoffatmosphäre stehen gelassen. Dann wurde das Platin abfiltriert und der Eisessig im Vakuumexsikkator abgesaugt. Es hinterblieb ein ganz schwach gelbgefärbtes Oel, das mit Aether aufgenommen wurde. Schon nach kurzer Zeit kristallisierten aus der aetherischen Lösung schöne, farblose Nadeln aus, die bei 108°—112° C schmolzen. Die Ausbeute betrug 0,32 g, d. s. 53 % der Theorie. Zur Reinigung wurde das Reduktionsprodukt in Toluol gelöst und mit Petrolaether wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt lag dann bei 116°—117° C. Beim nochmaligen Umkristallisieren aus Toluol und Petrolaether schieden sich farblose, etwas verfilzte Nädelchen aus, die bei 117 °C schmolzen. Die Ausbeute an reinem 7-3'-4'-Triacetoxy-benzyl-chromanon betrug 0,24 g, d. s. 40 % der Theorie. Eine Mischung mit dem nicht reduzierten Produkt schmolz bei 105°—106° C zu einer gelblich-weißen trüben Flüssigkeit, zeigte also starke Depression.

Der Reduktionsversuch wurde mit der doppelten Substanzmenge wiederholt. Das Resultat entsprach ganz dem ersten Versuch.

Die Aufnahme von Wasserstoff zeigt folgende Tabelle:

Zeit	Absorbierter Wasserstoff	In der Zeit von n Minuten	Zeit der Absorption eines ccm Wasserstoff
11^{13}	—	—	—
11^{18}	20	5	15 Sekunden
11^{23}	20	5	15 "
11^{28}	15	5	20 "
11^{33}	15	5	20 "
11^{38}	10	5	30 "
11^{43}	10	5	30 "
11^{48}	2	5	150 "
12^{03}	0	15	0 "
	92		

Auch hier sind etwa 33 % Wasserstoff mehr aufgenommen worden, als dem theoretisch berechneten Wert entspricht.

Analyse:

5,033 mg Substanz: 11,810 mg CO_2; 2,20 mg H_2O

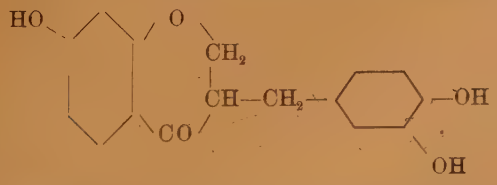
$C_{22}H_{20}O_8$ Berechnet: C 64,08 % H 4,89 %
Gefunden: C 64,00 % H 4,89 %,

Im Gegensatz zum entsprechenden Benzalkörper löst sich das Reduktionsprodukt in konzentrierter Schwefelsäure nur hell-weingelb.

Zur Gewinnung eines Oxims erhitzte ich 0,2 g Reduktionsprodukt, 0,12 g Hydroxylaminhydrochlorid, 0,15 g wasserfreies Natriumacetat und 5 ccm 90 %igen Alkohol 3 Stunden lang unter Rückfluß auf einem schwach erhitzten Sandbad. Dann versetzte ich das Reaktionsgemisch mit Wasser und kristallisierte den Niederschlag aus Wasser um. Ich erhielt so in geringer Ausbeute gelbe Blättchen vom Smp. 198°—200° C, die sich in Natronlauge mit weingelber Farbe auflösten. Die Farbe ging nach kurzer Zeit über verschiedene Nuancen in olivgrün über.

In dem erhaltenen Produkt lag nicht das gesuchte Oxim vor; wahrscheinlich hatte nur eine Entacetylierung stattgefunden.

13. 7-3'-4'-Trioxybenzylchromanon.



Die Verseifung des 7-3'-4'-Triacetoxy-benzylchromanons mit n-Natronlauge lieferte ein braunes Harz, das sich nicht kristallisieren ließ.

Ein Verseifungsversuch mit Ammoniak ergab ein positives Resultat.

0,1 g 7-3'-4'-Triacetoxy-benzylchromanon wurden mit 6 ccm n-Ammoniak gekocht. In dem Maße wie die Verseifung erfolgte, löste sich das Produkt zu einer gelborangen Flüssigkeit

auf. Nach etwa 5 Minuten war der Versuch beendet. Mit verdünnter Salzsäure fiel ein gelbbraunes Pulver aus, das zum Teil verharzt war. Es ließ sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren.

Der Trioxykörper bildet glänzende, gelbe Blättchen, die bei 201°—202° C zu einer tief dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Sie sind sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien, wässrigem Ammoniak und Alkohol. — Zur Analyse reichte die Substanzmenge nicht aus.

14. Lösungsfarben.

a) Mit konzentrierter Schwefelsäure.

Jeweils $^1/_{10000}$ Mol der Oxykörper wurden in 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. (Von Nr. 7 wurden ganz geringe Mengen, die nicht abgewogen wurden, angewandt).

Substanz	Halochromie	Ablauf
1. *) 7-Oxy-benzalchromanon	tiefrot	orangerot
2. 7-Oxy-4'-methoxy benzalchromanon	orangerot	gelborange
3. 7-Oxy-3'-4'-dimethoxy-benzalchromanon	dunkelrot	orangerot
4. 7-Oxy-3'-4'-methylen-dioxy-benzalchromanon	undurchsichtig blutrot	rotorange
5. 7-4' Dioxy-3'-methoxy-benzalchromanon	wie 3.	rotorange
6. 7-3'-4'-Trioxy-benzalchromanon	wie 4.	wie 4.
7. 7-3'-4'-Trioxy-benzylchromanon	hell weingelb	fast farblos

*) Die Acetylderivate zeigen die gleichen Lösungsfarben und den selben Ablauf wie die zugehörigen freien Oxykörper.

b) Mit 2 n-wäßriger Natronlauge und 10 %igem wäßrigem Ammoniak.

Es wurden $^1/_{10000}$ molare Mengen der Substanzen und 1 ccm Lösungsmittel angewandt.

Substanz	Natronlauge		Ammoniak	
	Farbe	Ablauf	Farbe	Ablauf
1. 7-Oxy-benzalchromanon	—	—	—	—
2. 7-Oxy-4'-methoxy-benzalchromanon	hellgrün-stichiggelb	ebenso	ebenso	ebenso
3. 7-Oxy-3'-4'-dimethoxy-benzalchromanon	wie 2.	wie 2.	wie 2.	wie 2.
4. 7-Oxy-3'-4'-methylen-dioxy-benzalchromanon	wie 2.	wie 2.	wie 2.	wie 2.
5. 7-4'-Dioxy-3'-methoxy benzalchromanon	schön gelborange	hellgelb	gelb-orange	gelb
6. 7-3'-4'-Trioxy-benzalchromanon	blutrot	rot-braun	gelb-orange (etwas dunkler als 5.)	gelb (etwas dunkler als 5.)
7. 7-3'-4'-Trioxy-benzylchromanon	goldgelb (dunkelt nach und wird schließlich in dünnen Schichten olivgrün)	fast farblos	goldgelb (besser haltbar als mit NaOH)	fast farblos

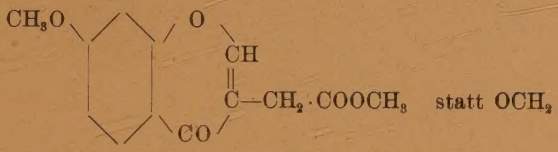
Lebenslauf.

Ich, Erwin Breith, wurde am 24. Februar 1902 als Sohn des früheren Metzgermeisters, jetzigen Inhabers eines Delikatessengeschäftes, Gustav Breith und dessen Ehefrau Elisabeth geborene Koch in Pirmasens geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Von 1908 bis 1912 besuchte ich die Volksschule in Pirmasens, dann bis 1918 die Realschule ebenda. Ab Obersekunda war ich Schüler der Oberrealschule in Kaiserslautern, an der ich Ostern 1921 die Reifeprüfung ablegte. Dann widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität München bis einschließlich Sommer-Semester 1923. Ich unterbrach dann bis Sommer-Semester 1925 mein Studium, zu welcher Zeit ich es an der Universität Bonn fortsetzte. Das erste Verbandsexamen legte ich daselbst im Mai 1926, das zweite Verbandsexamen im November 1927 ab. Dann begann ich unter der Leitung des Herrn Professor Dr., Dr.-Ing. E. h. P. Pfeiffer die vorliegende Arbeit, die ich im April 1929 bendete. Das mündliche Doktorexamen bestand ich am 17. Juli 1929.

Berichtigung.

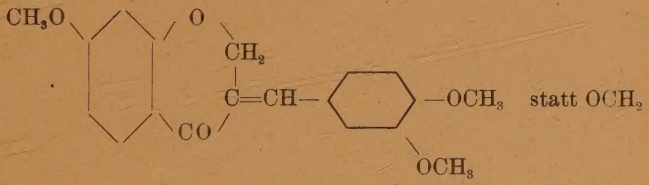
S. 7, Anm. 3, Gilbody statt Giboldy. — 1901 statt 1902.

Formel S. 10



statt OCH_2

Formel S. 12



statt OCH_2

S. 13, Z. 9 von unten Chromanons statt Chomanons.